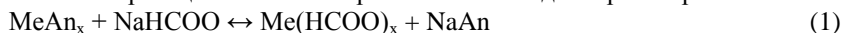


ществ. Традиционным способом получения формиатов является прямой синтез из карбонатов (оксидов или гидроксидов) металлов и муравьиной кислоты при высокой температуре. Основными недостатками указанных процессов является высокая скорость коррозии оборудования и необходимость упаривания реакционной смеси для получения кристаллического продукта. Более рациональным способом является получение формиатов по реакции обменного разложения в водных растворах:



Формиат натрия – второй компонент в реакции (1) является побочным продуктом производства пентаэритрита или хлороформа. Его растворы находят ограниченное применение в качестве антигололедных материалов и противоморозных добавок в бетоны.

Для определения возможности протекания реакции обменного разложения с получением формиата меди (II) и соли натрия, изотермическим методом сечений исследована растворимость в трехкомпонентных системах  $\text{CuSO}_4$  ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) –  $\text{NaHCOO}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при 25 °С. Идентификацию твердых фаз осуществляли термогравиметрически.

В изученных системах наблюдается появление области кристаллизации кристаллогидратов формиата меди (II). Она занимает большую часть треугольника состава, области кристаллизации дигидрата формиата натрия, пентагидрата сульфата меди (II), дигидрата хлорида меди (II) и тригидрата нитрата меди (II) сравнительно невелики. Количество молей кристаллизационной воды в формиате меди (II) может меняться в зависимости от природы аниона исходной соли меди и соотношения компонентов системы.

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность получения формиата меди (II) из формиата натрия. Для оптимизации процессов обменного разложения солей необходимо изучение диаграммы растворимости четырехкомпонентных взаимных систем  $\text{CuAn}_2 + \text{NaHCOO} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{HCOO})_2 + \text{NaAn}$ .

## **КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$**

*Томилов В.Л., Захаров Д.М., Гилёв А.Р., Киселёв Е.А.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целями настоящей работы являлись исследования температурных зависимостей кислородной нестехиометрии, общей электропроводности и коэффициентов термо-эдс на воздухе для сложного оксида

$\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$  перспективного как катодный материал высокотемпературного твердооксидного топливного элемента.

Образец был получен по цитратно-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали  $\text{CaCO}_3$  («ч.д.а.»),  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  («х.ч.»),  $\text{La}_2\text{O}_3$  («ЛаО-Д»). Исходные вещества, взятые в необходимых стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте («ос.ч.»), с добавлением избытка лимонной кислоты («х.ч.»). Получившийся цитратно-нитратный раствор упаривали на электрической плитке при температуре 300-350 °С и разлагали до образования сухого порошка. Для удаления остатков органических веществ и углерода полученный порошок медленно нагревали со скоростью 100 °С/час и отжигали при 1000 °С в течение 12 часов. Затем образец подвергали серии отжигов при температуре 1100 °С в течении 100 часов с промежуточными перетирами в агатовой ступке через каждые 20 часов термообработки. Для исследования электрических свойств однофазный порошок оксида  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$  прессовали в виде бруска и спекали при 1350 °С в течении 15 часов на воздухе.

Фазовый состав образцов контролировали методом РФА. Съёмку образцов выполняли на дифрактометре Intel Equinox 3000 с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения. Установлено, что образцы для исследования свойств однофазны и имеет тетрагональную структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ).

Кислородную нестехиометрию  $\delta$  рассчитывали по данным высокотемпературного термогравиметрического анализа (ТГА), который выполняли с использованием термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch). Абсолютное содержание кислорода в образце  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$  определяли по результатам восстановления образца в токе 50% смеси азота с водородом при температуре 1200 °С в течении 10 часов. По результатам ТГА было установлено, что исследуемый состав является сверхстехиометричным по кислороду во всём интервале исследуемых температур.

Общую электропроводность измеряли четырёхконтактным методом на постоянном токе, а коэффициенты термо-ЭДС дифференциальным методом в интервале температур 20-1000 °С с шагом 50 °С на воздухе с помощью измерительной системы Zirconia-MR.

Температурные зависимости электрических свойств характеризуются точками экстремума при 600 К – точкой максимума для общей электропроводности и точкой минимума для коэффициента термо-эдс, что соответствует началу активного выхода кислорода из кристаллической решётки оксида в газовую фазу согласно данным ТГА.

Наблюдаемые температурные зависимости исследуемых свойств свидетельствуют о наличии междоузельного кислорода и полупровод-

никовом типе проводимости, осуществляемый преимущественно электронными дырками в оксиде  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ . Кажущийся квазиметаллический тип электропроводности выше 600 К обусловлен убылью концентрации междоузельного кислорода, и как следствие, уменьшением концентрации основных носителей заряда – электронных дырок.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-33-00562).*

## **НАКОПЛЕНИЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ В КОЖЕ ПРИ ВВЕДЕНИИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

*Тонкушина М.О., Гагарин И.Д., Кулеш Н.А., Остроушко А.А.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целый ряд физико-химических свойств кластера  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  [ $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}$ ]  $\sim 150\text{H}_2\text{O}$  делает его перспективными в качестве основы для создания средств адресной доставки лекарств. Поскольку кластер  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  в растворе обладает зарядом, направленный транспорт таких наночастиц может осуществляться методом электрофореза. Лекарственный электрофорез имеет преимущества перед другими способами введения лекарственных веществ, так как является неинвазивным методом, в коже формируется «депо» обеспечивающее пролонгированное действие препарата, кроме того лекарственное вещество вводится непосредственно в ткани патологического очага, создавая в нем достаточно высокую концентрацию, не насыщая при этом весь организм.

В рамках данной работы было изучено распределение кластера в коже крысы при его введении методом электрофореза в модельном эксперименте. Эксперимент проводился на созданной нами установке, представляющей собой два сосуда, разделенных мембраной, в качестве которой выступала кожа крысы после сбривания шерсти. В верхнем сосуде находился раствор кластера  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  с концентрацией 0,5 г/л, в нижнем дистиллированная вода. В сосуды помещались электроды, на которые подавалось напряжение 4В. Электрофорез проводился в течение часа, далее на микротоме делали срезы кожи, проводили анализ содержания железа рентгенофлуоресцентным методом, параллельно проводился анализ срезов кожи, не подвергавшейся электрофорезу. По повышенному содержанию железа определяли накопление кластера. На рисунке показано распределение железа по толщине кожи. Из графика